

ホスト・ゲスト包接錯体の核磁気共鳴 (NMR) 法による
滴定データに対する直線近似法 (第4報)
—ホストと2種類のゲストから成る3成分系溶液を用いた
会合定数2個の同時決定法—

高橋 一朗*

Linear Approximation Method to the Nuclear Magnetic
Resonance (NMR) Spectra-Based Titration Data
of Inclusion Host-Guest Complexes (Part 4)
— Dual Obtention of Association Constants among One Host
and Two Guests from Three Ingredient Systems —

Ichiro TAKAHASHI

(Received Feb. 26, 1999)

Based upon the titrative ^1H NMR spectral data, a new dual calculation strategy of Host-Guest association constants out of three ingredient systems (one host and two guests) is established as an application of the author's "linear approximation method". In the present study, systems involving one host and one racemic guest (= *two* enantiomers) are sought. Key to the new strategy is the realization that maximum chemical shift changes ($\Delta\delta_{\text{max}}$'s) are obtainable without significant deviations from true values, when data collections are done under conditions of $[\text{Host}]/[\text{Guest}] = \text{constant}$ and simulations are done using $[\text{Guest}] (= [(S)\text{-Guest}] + [(R)\text{-Guest}])$ instead of $[(S)\text{-Guest}]$ or $[(R)\text{-Guest}]$. Theoretical calculations are discussed.

Key Words : Host-Guest Chemistry, Molecular Interaction, Inclusion Complex, Association Constant, Linear Approximation Method

1. 緒言

近年、ホスト分子 (レセプター) がゲスト分子 (基質) を、その立体構造や電荷などの特徴に基いて識別し、選択的に捕捉 (包接) する現象は、酵素をはじめとする生体高分子の機能との関連から注目され、活発な研究が続けられている²⁾。

*生物化学工学科

人工（合成）ホスト分子は、その基本化合物についてゲスト捕捉能が確認されると同時に応用段階に入り、構造変換による機能の向上が次の目標となる。ホスト分子のデザインに当たり最も威力を発揮するのは直接証拠、即ち、ホスト・ゲスト包接錯体の結晶のX線解析データであるが、常時得られるとは限らない。従って、包接錯体の生成及びその形状に関する研究は、通常、ホストとゲストを同時に含む系に対する様々な物理化学的測定から得られた状況（間接）証拠を積み上げる、という形で進められる³⁾。

溶液中でのホスト・ゲスト会合定数 (K_s) は、相互作用の強弱を直接表わすばかりでなく、ここから更に自由エネルギー変化値 (ΔG°) を求めることで、他の錯体との比較・考量が可能であり、数多い間接証拠の中でも、最近、特に重視されるようになってきた⁴⁾。会合定数は、一般に、ホスト・ゲスト包接錯体の生成に伴う顕著なスペクトル変化が見られるような観測系を用い、ホスト成分、ゲスト成分、或いはその両方の濃度（量比）を変化させる「滴定条件」下で実験を行い、各サンプルのスペクトル変化を測定し、得られた値を数学的にシミュレートすることにより、 K_s または解離定数 $K_d (= 1/K_s)$ の形で求められる⁵⁾。観測系として良く用いられるのは、蛍光光度スペクトルとプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H NMR}$) スペクトルである⁶⁾。以前は、試料濃度が低く濃度の「べき乗項」を無視でき、従って、誤差を的確に把握する数学的处理（最小二乗法）が容易な蛍光光度スペクトルを用いて、会合定数を求める機会が多かった⁷⁾。最近、一連の非線形性の測定データに高次無理式を合理的にフィットさせる巧妙な方法がいくつも工夫され、高濃度下での測定データから精度良く会合定数が求められるようになったことに加え、包接に伴う局所的な誘導磁場が半定量的に取り扱えるようになったことにより、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータに基く報告も増えつつある^{4,6,8)}。現時点ではまだ、こうした間接証拠からだけで包接錯体の形を確実に組み立てられるには至っていないものの、ホスト・ゲストが蛍光性である必要がなくなり、利用可能な化合物の範囲が格段に広がったので、今後の進展に期待が持たれる。

筆者は以前に、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータに基く会合定数の算定法に関し、非線形性の測定データをシミュレートする方法として、実質的に「直線のあてはめ」に相当する、信頼性の高い新法（linear approximation method）を見出し報告した^{1,9)}。筆者はこの時点では、他の研究グループと同様、ホスト1成分+ゲスト1成分の2成分系さえ取り扱えれば充分だと考えていた。しかしながらその後、ホスト・ゲストともキラル分子を取り扱う機会が多くなり、以前の考えが不適切であったことが明白となった。何故なら、ゲストが対掌体混合物（ラセミ、部分活性）であり、かつ、ホストが各々の対掌体を識別する場合には、ゲストは事実上2成分存在するので、ホスト・ゲスト共存時には「3成分系」となるからである。

3成分がすべてお互いに分子会合する場合の解析は困難であるが、ゲストの対掌体同士の分子会合が無視できるほど弱ければ、複数のゲストがホストを取り合う「競合阻害」の系として取り扱うことができる。確立された方法としては、蛍光光度スペクトルによる阻害実験がある^{6a)}。これは、ホストと蛍光の強いゲスト1（ホストとの会合定数は先に求めてある）の共存する溶液に蛍光の弱いゲスト2を加えていき、蛍光強度の増加に対する妨害の度合を観測し、間接的にホストとゲスト2の会合定数を求める方法である。

しかしながら、濃度のべき乗項を無視するためには低濃度の設定がここでも必要である上、良い結果が得られるためには他に満たすべき条件も多く、利用可能な場合が限られている。 ^1H NMRスペクトルでは、蛍光スペクトルの測定に比べてかなり高濃度の溶液を取り扱うので、希薄溶液中での阻害実験の方法をそのまま適用するわけにはいかない。とはいえ、ホスト1成分+ゲスト1成分の2成分系だけを取り扱って済ますためには、常時100%光学純品のゲストを入手する必要があるが、その保証もない。以上の考察により筆者は、応急処置であっても現時点で方策を立てておく必要があると判断し、検討に着手した。

本論文は、 ^1H NMRスペクトルを用いたホスト・ゲスト会合定数の算定法、"linear approximation method" の応用に関するものであり、ホスト1成分+ラセミ体ゲスト（対掌体の等量混合物）2成分から成る3成分系のスペクトルデータから、2個のホスト・ゲスト会合定数を同時に算定するための新しい技法を紹介する。

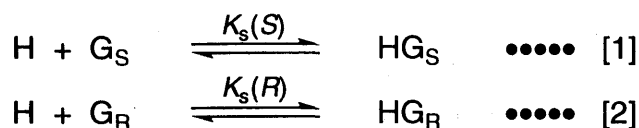
2. シミュレーション計算用データセットの準備

2.1. 理論

^1H NMR スペクトルデータに筆者の会合定数算定法（COMPLEX2 MULTIFIT）¹⁾ を適用するためには、3成分系（＝ホスト1成分+ゲスト2成分）を、実質2成分系（＝ホスト1成分+ゲスト1成分）として取り扱う必要がある。この方法の可能性を検証するためには、異なる一連の会合定数に対して、フリーホスト・フリーゲスト・錯体の各濃度の理論値をあらかじめ求め、これに対してシミュレーション計算をしてみる必要がある。会合定数とホスト・ゲストの各総濃度から出発して錯体生成時の成分濃度を求めようとする通常の技法では、計算用データセットを準備する段階でつまづいていたが、最近、錯体生成率（＝錯体濃度／ゲスト総濃度）から出発すれば、効率的に理論データを準備できることが明らかとなったので、具体的な検証に着手することにしたものである。

ホスト1成分+ゲスト1成分の2成分系の数学的取り扱いについては既に何度か報告している^{1,9)} ので、ここでは重複を避け、差し当たり理論計算に必要な数式だけを挙げて説明していく。

ホスト分子（H）がゲスト分子（G）を包接により捕捉して錯体（HG）を生成する現象は、会合定数（ K_S ）により定義される速い可逆平衡であると仮定する。ゲストはラセミ体なので、（S）-ゲスト（ G_S ）と（R）-ゲスト（ G_R ）の2種類があり、式1と2で表される。



一般に、滴定実験では複数の測定条件が用いられる。また、異なる会合定数に応じたシミュレーション計算用データを用意することも必要である。そこで、各変数に対して、前者のために添字 i （ $i = 1, 2, \cdots, m$ ； m は測定条件のセッティング数）、後者のために添字 j （ $j = 1, 2, \cdots, n$ ； n は会合定数のセッティング数）を与えることにする。ホストの総濃度（ $[\Sigma\text{H}]$ ）とフリー濃度（ $[\text{H}]$ ），（S）-ゲストまたは

(*R*)-ゲストの総濃度 ($[\Sigma G_{S \text{ or } R}]$) とフリー濃度 ($[G_{S \text{ or } R}]$) , 及び錯体濃度 ($[HG]$) の間の関係式は, 式 3 ~ 5 のように表される。なお, ホスト及びラセミ体ゲストの総濃度は, これまでの論文の記述と同じ (*a*, *b*) にした。

$$[\Sigma H]_{ij} = [H]_{ij} + [HG_S]_{ij} + [HG_R]_{ij} = a_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [3]$$

$$[\Sigma G_S]_{ij} = [G_S]_{ij} + [HG_S]_{ij} = b_{ij}/2 \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [4]$$

$$[\Sigma G_R]_{ij} = [G_R]_{ij} + [HG_R]_{ij} = b_{ij}/2 \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [5]$$

一方, (*S*)-ゲスト, (*R*)-ゲストの錯体生成率を各々 s_{ij} , r_{ij} とすると, それは式 6 と 7 で表される。

$$s_{ij} = [HG_S]_{ij} / [\Sigma G_S]_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [6]$$

$$r_{ij} = [HG_R]_{ij} / [\Sigma G_R]_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [7]$$

以上の関係式に基き, ホストと各ゲスト対掌体の間の会合定数は, 式 8 と 9 のように定義される。

$$K_S(S)_{ij} = \frac{[HG_S]_{ij}}{[H]_{ij} \times [G_S]_{ij}} = \frac{2s_{ij}}{[2a_{ij} - (s_{ij} + r_{ij}) \times b_{ij}] \times (1 - s_{ij})} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [8]$$

$$K_S(R)_{ij} = \frac{[HG_R]_{ij}}{[H]_{ij} \times [G_R]_{ij}} = \frac{2r_{ij}}{[2a_{ij} - (s_{ij} + r_{ij}) \times b_{ij}] \times (1 - r_{ij})} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [9]$$

次に, (*S*)-ゲストと(*R*)-ゲストの濃度を関係付けるため, 式の変形を行う。まず, 式 8 と 9 の 2 個の会合定数の比を取って τ_j と置き, 式 10 を得る。

$$\tau_j = \frac{K_S(S)_{ij}}{K_S(R)_{ij}} = \frac{s_{ij} \times (1 - r_{ij})}{r_{ij} \times (1 - s_{ij})} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [10]$$

式 10 の変形により, 式 11 の重要な関係が得られる。

$$r_{ij} = \frac{s_{ij}}{\tau_j \times (1 - s_{ij}) + s_{ij}} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [11]$$

即ち, 2 個の錯体生成率は, 会合定数の比により一義的に決まり, 個々の濃度や会合定数の大小には関係しないことが明かとなった。

ここまで, 各変数は独立に選ぶものとし, 添字も一切省略しないで来たが, シミュレーション計算用のデータセットを準備する段階に進むに当たり, 若干の簡略化を行いたい。

まず, 濃度設定について。筆者の方法を用いた場合, ホスト総濃度 a_{ij} とラセミ体ゲスト総濃度 b_{ij} をお互いに全くランダムに設定しても問題ないはずであるが, 簡単のため, 筆者がホスト・ゲスト相互作用を $^1\text{H NMR}$ で観測するのに常用している濃度条件, 即ち,

$$a_{ij} = 2 \times b_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet \quad [12]$$

を用いることにする。

次に, 添字の省略について。ホストとより強く結合するゲスト [ここでは(*S*)-一体とす

る] の錯体生成率で、会合定数の大小に関係なく同じ数値を用いることにすれば、

$$s_i = s_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet [13]$$

と書くことができる。

また、会合定数は特定のホスト・ゲストの組に対して唯1個求めるものであるから、

$$K_s(S)_j = K_s(S)_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet [14]$$

$$K_s(R)_j = K_s(R)_{ij} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet [15]$$

と書くことができる。

式8～15から、式16の重要な関係が得られる。

$$K_s(S)_j \times b_{ij} / 2 = \tau_j \times K_s(R)_j \times b_{ij} / 2 = \frac{s_i}{(4 - s_i - r_{ij}) \times (1 - s_i)} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet [16]$$

即ち、会合定数とラセミ体ゲスト総濃度の積に応じて、2種類の錯体生成の状態が一義的に決まることが明かとなった。換言すれば、会合定数 $K_s(S)_j$ と $K_s(R)_j$ の組は無数に可能であるが、どれか1組だけ取り上げ、計算用データを求めれば充分ということである。そこで、ホストとより弱く結合するゲスト [ここでは(R)体] の会合定数を固定しておくことにする (式17)。

$$K_s(R) = K_s(R)_j \quad \bullet \bullet \bullet \bullet [17]$$

式16と17より、ゲスト総濃度 b_{ij} を与える式18が得られる。

$$b_{ij} = \frac{2}{\tau_j} \times \frac{1}{K_s(R)} \times \frac{s_i}{(4 - s_i - r_{ij}) \times (1 - s_i)} \quad \bullet \bullet \bullet \bullet [18]$$

式18と式12から、ホスト総濃度 a_{ij} も求められる。なお、錯体生成率 (s_i , r_{ij}) は、 ^1H NMRスペクトルでは「化学シフト変化値 ($\Delta\delta$) ÷ 最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$)」に相当し、そのまま、 $\Delta\delta_{\max} = 1.0$ ppm の場合の $\Delta\delta$ 値の計算用データとして用いることができる。以上により、シミュレーション計算用のデータセットを求める準備が整った。

2.2. データセットの算出

データセットを算出する手順は次の通りである：

- ①異なる τ_j ごとに s_i から r_{ij} を求める (式11)。
- ②会合定数とゲスト総濃度の積を求める (式16)。
- ③会合定数を特定して b_{ij} を求める (式18)。
- ④ホスト／ゲストの濃度比を一定として a_{ij} を求める (式12)。

なお、使用した変数値は次の通りである ($m=9$, $n=25$)：

$$\begin{aligned} s_1 &= 0.1, s_2 = 0.2, s_3 = 0.3, s_4 = 0.4, s_5 = 0.5, s_6 = 0.6, \\ s_7 &= 0.7, s_8 = 0.8, s_9 = 0.9, K_s(R) = 100, \tau_1 = 1.1, \tau_2 = 1.2, \\ \tau_3 &= 1.3, \tau_4 = 1.4, \tau_5 = 1.5, \tau_6 = 1.6, \tau_7 = 1.7, \tau_8 = 1.8, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tau_9 &= 1.9, \tau_{10} = 2.0, \tau_{11} = 2.25, \tau_{12} = 2.5, \tau_{13} = 2.75, \tau_{14} = 3.0, \\ \tau_{15} &= 3.5, \tau_{16} = 4.0, \tau_{17} = 4.5, \tau_{18} = 5.0, \tau_{19} = 6.0, \tau_{20} = 7.0, \\ \tau_{21} &= 8.0, \tau_{22} = 9.0, \tau_{23} = 10.0, \tau_{24} = 15.0, \tau_{25} = 20.0.\end{aligned}$$

今回の一連のデータセットは、電卓を用いて計算しており、特にプログラムは組んでいない。結果の例を Table 1 に示す（残り 24 個の Tables は APPENDIX を参照）。

Table 1. $j = 1$ [$\tau_1 = 1.1$, $K_S(S)_1 = 110$, $K_S(R) = 100$]

i	s_i	r_{i1}	$b_{i1}/2$	b_{i1}	$2b_{i1} (=a_{i1})$
1	0.1	0.0917431	2.65239E-4	5.30478E-4	1.06095E-3
2	0.2	0.1851851	6.28725E-4	1.25745E-3	2.5149E-3
3	0.3	0.2803738	1.13933E-3	2.27866E-3	4.55732E-3
4	0.4	0.3773584	1.88063E-3	3.76126E-3	7.52252E-3
5	0.5	0.4761904	3.00644E-3	6.01288E-3	0.0120257
6	0.6	0.576923	4.83031E-3	9.66062E-3	0.0193212
7	0.7	0.6796115	8.09502E-3	0.01619	0.03238
8	0.8	0.7843136	0.0150531	0.0301062	0.0602124
9	0.9	0.8910891	0.03704	0.07408	0.14816

なお、ホスト・ゲストの混合溶液中のホストの総濃度は $2b_{i1}$ 、ゲストの総濃度は各対掌体について $b_{i1}/2$ である。

3. シミュレーション計算と結果

3.1. 最大化学シフト変化値と会合定数（補正なし）の計算と結果

データセットの準備が完了したので、今度は、どのようにシミュレーション計算を行ったら良いかを検討する番である。3 成分系では 2 成分系の時と異なり、系中にホスト・ゲスト錯体が 2 組存在しているから、“COMPLEX2 MULTIFIT” を上に挙げたホスト総濃度、ゲスト総濃度と共に錯体生成率を代入して単純に実行しても、全く的外れの結果しか与えない。「実質」2 成分系としてデータ処理が可能ということは、得られたパラメーター（の少くとも 1 つ）が「真の」2 成分系のものに一致するという意味である。従って、ホストとラセミ体ゲストに対して「仮想的な濃度」を設定することがここでのポイントとなる。もっとも筆者は、特に取り上げるべき技法についての先入観は持っていない。そこで、なるべく余計な仮定を置かないという見地に立ち、ゲスト対掌体の総濃度 $b_{i1}/2$ の代わりにラセミ体ゲストの総濃度 b_{i1} を用いるシミュレーション計算から検討を始めることにした。

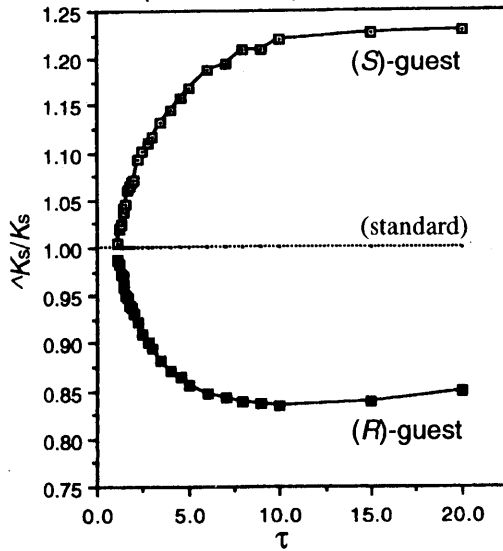
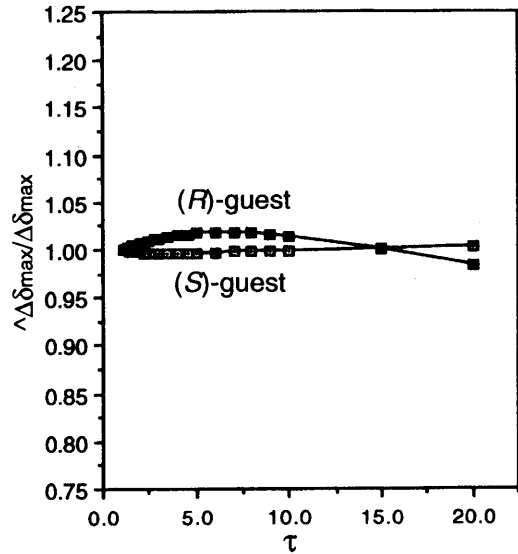
Table 1 のデータ ($j = 1$) を用いて計算の手順を説明する。まず、(S)-ゲストでは、例えば $i = 1$ の場合に「ホスト総濃度 $= 1.06095 \times 10^{-3} M (= 2b_{i1})$ 、ゲスト総濃度 $= 5.30478 \times 10^{-4} M (= b_{i1})$ 、化学シフト変化値 $= 0.1 \text{ ppm} (= s_i)$ 」の形で与えられるデータセットを $i = 1 \sim 9$ の 9 組、プログラム “COMPLEX2 MULTIFIT” に入力して計算を行い、最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$) $= 1.000 \text{ ppm}$ (0.0 % 偏奇)、解離定数 (K_d) $= 9.05056 \times 10^{-3} M \rightarrow$ 会合定数 (K_S) $= 110.49 M^{-1}$ (+0.4 % 偏奇) を得た。(R)-ゲストの場合には、 s_i の代わりに r_{i1} を用いて同様の計算を行い、最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$) $= 1.001 \text{ ppm}$ (+0.1 % 偏奇)、会合定数 (K_S) $= 98.65 M^{-1}$ (-1.4 % 偏奇) を得た。同様の計算を $j = 2 \sim 25$ のデータ (Tables 1A~1X) に対しても順次実行した。計算結

果を見易くするため、推算値を真値で除したものについて、Table 2, Fig.'s 1~2 に示した（会合定数の推算値自体は APPENDIX の Table 2A を参照）。

Table 2. 最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$) 及び会合定数推算値 ($^{\wedge}K_s$) の τ_j 依存性

j	τ_j			uncorrected		corrected	
		$\frac{\Delta\delta_{\max}(S)_i}{\Delta\delta_{\max}(S)_j}$	$\frac{\Delta\delta_{\max}(R)_i}{\Delta\delta_{\max}(R)_j}$	$\frac{K_s(S)_i}{K_s(S)_j}$	$\frac{K_s(R)_i}{K_s(R)_j}$	$\frac{K_s(S)_i}{K_s(S)_j}$	$\frac{K_s(R)_i}{K_s(R)_j}$
1	1.1	1.000	1.001	1.004	0.986	1.000	0.997
2	1.2	0.999	1.001	1.019	0.983	1.003	0.998
3	1.3	0.999	1.002	1.023	0.972	1.003	0.995
4	1.4	0.998	1.002	1.037	0.969	1.006	0.995
5	1.5	0.998	1.003	1.042	0.959	1.006	0.993
6	1.6	0.998	1.004	1.046	0.950	1.006	0.991
7	1.7	0.997	1.004	1.061	0.948	1.010	0.991
8	1.8	0.997	1.005	1.065	0.940	1.009	0.989
9	1.9	0.997	1.005	1.068	0.938	1.010	0.989
10	2.0	0.997	1.006	1.072	0.931	1.009	0.988
11	2.25	0.996	1.007	1.092	0.922	1.013	0.986
12	2.5	0.996	1.009	1.101	0.909	1.012	0.983
13	2.75	0.996	1.010	1.109	0.901	1.012	0.982
14	3.0	0.996	1.011	1.117	0.895	1.012	0.981
15	3.5	0.996	1.013	1.131	0.882	1.012	0.979
16	4.0	0.996	1.015	1.144	0.871	1.012	0.977
17	4.5	0.996	1.016	1.157	0.864	1.012	0.976
18	5.0	0.996	1.017	1.168	0.857	1.012	0.976
19	6.0	0.996	1.018	1.188	0.848	1.012	0.976
20	7.0	0.997	1.018	1.193	0.842	1.009	0.976
21	8.0	0.997	1.017	1.208	0.838	1.009	0.978
22	9.0	0.998	1.015	1.208	0.837	1.006	0.981
23	10.0	0.998	1.014	1.220	0.834	1.006	0.983
24	15.0	1.001	1.000	1.226	0.838	0.997	1.000
25	20.0	1.003	0.983	1.229	0.849	0.991	1.019

ゲストの各対掌体総濃度の代わりにラセミ体ゲストの総濃度を用いて近似計算を行う場合には、ゲストの各対掌体から生成した錯体の濃度間の差が小さいことが、そもそも前提条件である。従って、会合定数 (K_s) 同士の比が大きくなれば、この条件は当然成り立たない。 τ_j が大きくなるにつれて会合定数推算値が真値から (S)−ゲストでは正方向へ、(R)−ゲストでは負方向へと、偏奇が各々次第に増していく傾向が、このことを裏付けていると考えられる (Fig. 1)。これに対し、最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$) は、 τ_j が大きくなっても目立った偏奇を見せず、計算した範囲内では真値のごく近傍に止まっていることが明かとなった (Fig. 2)。

Fig. 1. τ -Dependency of K_S Estimations (uncorrected)**Fig. 2.** τ -Dependency of $\Delta\delta_{\max}$ Estimations

これは、近似計算の前提条件が破れているにも拘わらず、重要なパラメーターの1つがかなりの正確さで求められることを意味し、筆者の先の定義に従うなら、実質2成分系としてデータを処理し得たということになる。会合定数の偏奇の補正法は次に述べる。

3.2. 会合定数の補正計算と結果

以上により、最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$) が、かなりの確実さで求められることがわかった。そこで、これを確実な出発地点とし、まず、錯体生成率 s_i と r_{ij} ($\Delta\delta_{\max} = 1.00$ ppm の時の $\Delta\delta$ に相当する) を、式 19 と 20 を用いて、実測に基づく錯体生成率 s_{ij}' と r_{ij}' に換算する。

$$s_{ij}' = s_{ij} / \Delta\delta_{\max}(S)_j \quad \bullet\bullet\bullet\bullet \quad [19]$$

$$r_{ij}' = r_{ij} / \Delta\delta_{\max}(R)_j \quad \bullet\bullet\bullet\bullet \quad [20]$$

次いで、式 8 と 9 の計算を、 s_i と r_{ij} の代わりに s_{ij}' と r_{ij}' を用いて行い、各濃度に於ける会合定数補正值 $K_S(S)_{ij}'$ と $K_S(R)_{ij}'$ を求める。計算例を Table 3 として示す (残り 24 個の Tables は APPENDIX を参照)。

Table 3. 会合定数の補正計算 [$j = 5$ ($\tau_5 = 1.5$)]

i	s_{i5}'	r_{i5}'	$K_S(S)_{i5}' \times b_{i5}$	$K_S(R)_{i5}' \times b_{i5}$	$b_{i5}/2$	$K_S(S)_{i5}'$	$K_S(R)_{i5}'$
1	0.1002004	0.0687592	0.0290674	0.0192731	1.93352E-4	150.334	99.679
2	0.2004008	0.1424298	0.0685301	0.0454135	4.55728E-4	150.375	99.650
3	0.3006012	0.2215575	0.1235821	0.081837	8.21542E-4	150.427	99.614
4	0.4008016	0.3067718	0.203162	0.1344073	1.34994E-3	150.497	99.565
5	0.501002	0.3988035	0.3238558	0.2139703	2.15053E-3	150.593	99.497
6	0.6012024	0.4985044	0.5197879	0.3427361	3.44827E-3	150.739	99.394
7	0.7014028	0.6068749	0.8726728	0.5735061	5.77993E-3	150.983	99.224
8	0.8016032	0.7250974	1.6336087	1.0664507	0.0107843	151.480	98.889
9	0.9018036	0.854579	4.0933022	2.6192836	0.0267515	153.012	97.912

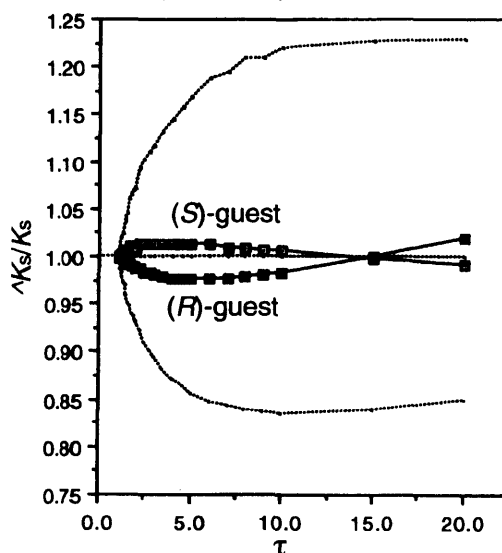
これらの値を式 2 1 と 2 2 を用いて算術平均をとり、各 τ_j に於ける補正後の会合定数 \hat{K}_S とする。

$$\widehat{K_S(S)_j} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m K_S(S)_{ij} \quad \cdots \cdots [21]$$

$$\widehat{K_S(R)_j} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m K_S(R)_{ij} \quad \cdots \cdots [22]$$

$\hat{K}_S(S)_j/K_S(S)_j$ 及び $\hat{K}_S(R)_j/K_S(R)_j$ を τ_j に対してプロットしたグラフを Fig. 3 に示す (数値自体は Table 2 を参照)。補正後の会合定数は未補正の時に比べ、真値にはるかに接近していることが認められる。以上の検討から、ホスト総濃度 $= 2b_{ij}$ 、各ゲスト対掌体総濃度 $= b_{ij}/2$ の条件下で得た ^1H NMR スペクトルによる滴定データをゲスト総濃度 $= b_{ij}$ として "linear approximation method" により処理する方法は、3 成分系を実質 2 成分系として取り扱うことができる。なお、これら推算値自身の標準誤差の最大は、補正前で 0.5 %、補正後で 1.1 % にとどまり、議論の大勢には影響しない。

Fig. 3. τ -Dependency of K_S Estimations (corrected)



3.3. 考察

結果から言えば、「余計な仮定を置かない」最初の検討で、充分に実際的な方法を見出したことになるが、何故、このようなデータ処理が曲がりなりにも可能なのか、厳密に数学的解析を行うことは難しい。とりあえず、若干の定性的な考察を加えてみる。

ホスト 1 成分 + ゲスト 2 成分から成る 3 成分系では、同種ゲスト間・異種ゲスト間でホストを取り合う競争が起きているが、2 成分あるゲストを 1 成分と「仮想して」取り扱う場合には、異種ゲスト間の競争の分を、同種ゲスト間の競争で置き換えていることになる。筆者が本論文の最初に仮定した、ホストが (S)-ゲストと強く、(R)-ゲストと弱く結合するという条件下では、異種ゲスト間の競争は、(S)-ゲスト間の競争より弱く、(R)-ゲスト間の競争より強いから、この置き換えの結果、(S)-ゲストの錯体生成率は実際より高く、(R)-ゲストの錯体生成率は逆に低く見積もられることになる。これは、補正前の結合定数の、真値からの偏奇の傾向・程度と一致する。となると、最大化学シフト変化値 ($\Delta\delta_{\max}$) が、真値の近傍から偏奇しない理由は何か? この点を検討するには、錯体生成率 [即ち、 $\Delta\delta_{\max} = 1.0$ ppm の場合の化学変化値 ($\Delta\delta$)] の真値からの偏奇を細かく見る必要がある。そこで、ホスト総濃度 $= 2b_{ij}$ 、ゲスト総濃度 $= b_{ij}$ とし、 K_S ごとに

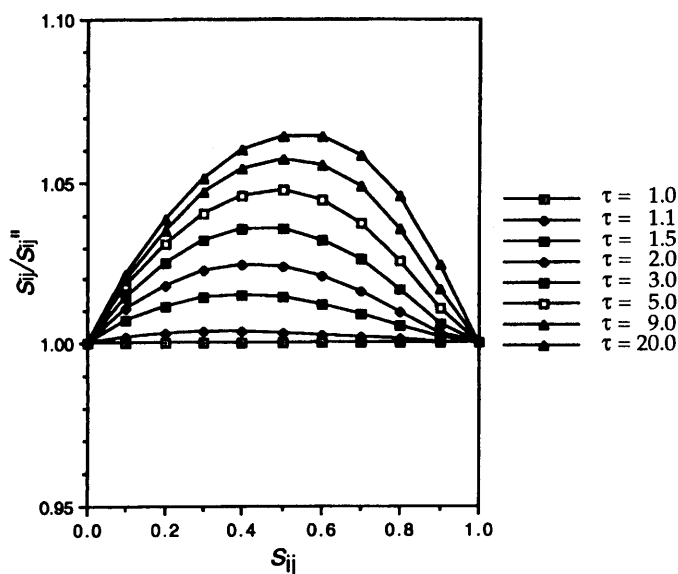
(S)ーゲストの錯体生成率 s_{ij}'' を実際に計算してみることにした。

ホスト 1 成分 + ゲスト 1 成分から成る 2 成分系での質量作用の法則 (式 8) と式 1 2 から、錯体生成率 s_{ij}'' は、式 2 3 で与えられる。

$$s_{ij}'' = \frac{[3b_{ij} K_s(S)_{ij} + 1] - \sqrt{[3b_{ij} K_s(S)_{ij} + 1]^2 - 8b_{ij}^2 K_s(S)_{ij}^2}}{2b_{ij} K_s(S)_{ij}} \quad \dots\dots [23]$$

但し、 s_{ij}'' を真値 s_{ij} に対してじかにプロットすると、今回扱う K_s の範囲 (110~2000) では、 s_{ij} vs. s_{ij}'' の直線にほとんど一致してしまい、説明に役立つような見易いグラフを与えない。そこで、 s_{ij} を真値 s_{ij}'' で除しておき、これを s_{ij} に対してプロットしたグラフを Fig. 4 として示す。これを見ると、 s_{ij}'' の s_{ij} からの偏奇は $s_{ij} = 0.5$ の付近で最大であるものが、 s_{ij} が 0.0 または 1.0 に近づくとつれて滑らかに減少していき、両端では一致することが分かる。¹H NMR スペクトルを用いて会合定数 K_s を計算する場合、錯体になっていない「フリー」のホストやゲストの化学シフトは別個に単独で測定して求めることができるので、100% 錯体になったときの化学シフト変化を正確に把握することが重要であり、そのために有利なデータ環境であると言えることができる。

Fig. 4. Relative Deviations in Estimating Complexation



4. 結論

本論文で筆者は、以前に開発した "linear approximation method" の拡張として、ホストとラセミ体ゲストの 3 成分系から、ホストと各対掌体ゲストの間の 2 個の会合定数を同時に求める方法を報告した。部分活性体のゲスト (対掌体の等量ではない混合物) を用いた場合の取り扱いも、恐らく可能と思われるが、「光学純度」というパラメーターは光学純品 (100 % e.e.) とラセミ体以外では必ず誤差を伴うものであるし、ラセミ体を使った方が正確な取り扱いができる場合があること自体は、決して逆説的ではないと考える。本法の原理は ¹H NMR に限られるものではなく、今後の広範な応用を期待している。

References and Notes

- (1) 第3報： 高橋一朗，北嶋英彦，福井大学工学部研究報告，1994，**42**(1)，143-156.
- (2) (a) I. Tabushi and K. Yamamura, *Top. Curr. Chem.*, 1983, **113**, 145-182.
 (b) Y. Murakami, *Top. Curr. Chem.*, 1983, **115**, 107-155.
 (c) K. Odashima and K. Koga, in *Cyclophanes*, ed. by P. M. Keehn and S. M. Rosenfeld, Organic Chemistry 45, Academic Press, New York, 1983, Vol. 2, Chapter 11 (pp. 629-678).
 (d) F. Diederich, *Cyclophanes*, Monographs in Supramolecular Chemistry 2, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K., 1991.
 (e) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structures, and Reactions*, John Wiley and Sons, Chichester, U. K., 1993.
 (f) Y. Murakami, J. Kikuchi, Y. Hisaeda, and O. Hayashida, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 721-758.
 (g) K. Odashima and K. Koga, in *Molecular Recognition: Receptors for Molecular Guests*, ed. by F. Vögtle, Comprehensive Supramolecular Chemistry 2, Elsevier Science, Oxford, U. K., 1996, Chapter 5 (pp. 143-194).
- (3) N. Malhotra, P. Roepstorff, T. K. Hansen, and J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3709-3710, and references cited therein.
- (4) (a) H. -J. Schneider and D. Ruf, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1159-1161.
 (b) H. -J. Schneider, T. Blatter, and P. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1161-1163.
- (5) 平岡道夫，柳田博明，小原正明，古賀憲司編，ホストゲストケミストリー，講談社サイエンティフィック，1984年。
- (6) (a) K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley-Interscience, New York, 1987.
 (b) A. Apelblat, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 638-647.
 (c) S. Boßmann, M. Seiler, and H. Dürr, *J. Phys. Org. Chem.*, 1992, **5**, 63-72.
 (d) S. Hamai and N. Satoh, *Carbohydr. Res.*, 1997, **304**, 229-237.
 (e) K. -Y. Lin and M. D. Matteucci, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8531-8532.
 (f) K. Niikura, A. Metzger, and E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8533-8534.
- (7) H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703-2707.
- (8) (a) D. J. Wood, F. E. Hruska, and W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1735-1740.
 (b) R. J. Bergeron, M. A. Channing, G. J. Gibeily, and D. M. Pillor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5146-5151.
 (c) D. S. Lingenfelter, R. C. Helgeson, and D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 393-406.
 (d) F. Diederich and D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 8037-8046.
 (e) P. P. Castro and F. Diederich, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 6277-6280.
 (f) J. Cunze, L. Owens, V. Aláczar, P. Seiler, and F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 1995,

78, 367-390.

- (g) C. S. Wilcox and M. D. Cowart, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 5563-5566.
- (h) M. Cowart, I. Sucholeiki, R. R. Bukownik, and C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6204-6210.
- (i) T. J. Shepodd, M. A. Petti, and D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1983-1985.
- (j) M. A. Petti, T. J. Shepodd, E. E. Barrans, Jr., and D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6825-6840.
- (k) H. -J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, and U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6442-6448.
- (l) H. -J. Schneider, D. Güttles, and U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6449-6454.
- (m) A. V. Eliseev and H. -J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6081-6088.
- (n) R. S. Macomber, *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**, 375-378.
- (o) T. Schrader, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 264-272.
- (p) U. Lüning and C. Kühn, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 5735-5738.
- (9) (a) 高橋一朗, 野村哲士, 北嶋英彦, 福井大学工学部研究報告, 1992, **40(1)**, 7-22.
- (b) I. Takahashi, A. Nomura, and H. Kitajima, *Chem. Express*, 1993, **8**, 593-596.

APPENDIX

Table 1A. $j = 2$ ($\tau_2 = 1.2$)

i	s_i	r_{i2}	b_{i2}
1	0.1	0.0847457	4.8538E-4
2	0.2	0.1724137	1.1483E-3
3	0.3	0.2631578	2.0783E-3
4	0.4	0.3571428	3.42632E-3
5	0.5	0.4545454	5.47262E-3
6	0.6	0.5555555	8.78906E-3
7	0.7	0.6603773	0.0147327
8	0.8	0.7692307	0.027426
9	0.9	0.8823528	0.0676392

Table 1B. $j = 3$ ($\tau_3 = 1.3$)

i	s_i	r_{i3}	b_{i3}
1	0.1	0.0787401	4.47338E-4
2	0.2	0.1612903	1.057E-3
3	0.3	0.2479338	1.90998E-2
4	0.4	0.338983	3.14515E-3
5	0.5	0.4347826	5.01905E-3
6	0.6	0.5357142	8.05675E-3
7	0.7	0.6422017	0.0135064
8	0.8	0.7547169	0.0251661
9	0.9	0.8737863	0.0621959

Table 1C. $j = 4$ ($\tau_4 = 1.4$)

i	s_i	r_{i4}	b_{i4}
1	0.1	0.0735294	4.1482E-4
2	0.2	0.1515151	9.78878E-4
3	0.3	0.234375	1.76662E-3
4	0.4	0.3225806	2.90588E-3
5	0.5	0.4166666	4.6332E-3
6	0.6	0.5172413	7.43334E-3
7	0.7	0.625	0.012461
8	0.8	0.7407407	0.0232356
9	0.9	0.8653845	0.0575362

Table 1D. $j = 5$ ($\tau_5 = 1.5$)

i	s_i	r_{i5}	b_{i5}
1	0.1	0.0689655	3.86704E-4
2	0.2	0.1428571	9.11456E-4
3	0.3	0.2222222	1.64308E-3
4	0.4	0.3076922	2.69988E-3
5	0.5	0.4	4.30106E-3
6	0.6	0.5	6.89654E-3
7	0.7	0.6086956	0.0115598
8	0.8	0.7272727	0.0215686
9	0.9	0.8571428	0.053503

Table 1E. $j = 6$ ($\tau_6 = 1.6$)

i	s_i	r_{i6}	b_{i6}
1	0.1	0.064935	3.62154E-4
2	0.2	0.1351351	8.5269E-4
3	0.3	0.2112675	1.53555E-3
4	0.4	0.2941176	2.52074E-3
5	0.5	0.3846153	4.01234E-3
6	0.6	0.4838709	6.42974E-3
7	0.7	0.5932203	0.0107754
8	0.8	0.7142856	0.0201148
9	0.9	0.8490565	0.049979

Table 1F. $j = 7$ ($\tau_7 = 1.7$)

i	s_i	r_{i7}	b_{i7}
1	0.1	0.0613496	3.40532E-4
2	0.2	0.1282051	8.01016E-4
3	0.3	0.2013422	1.44112E-3
4	0.4	0.2816901	2.36358E-3
5	0.5	0.3703703	3.75912E-3
6	0.6	0.46875	6.0203E-3
7	0.7	0.5785123	0.0100867
8	0.8	0.7017543	0.0188333
9	0.9	0.8411214	0.0468738

Table 1G. $j = 8$ ($\tau_8 = 1.8$)

i	s_i	r_{i8}	b_{i8}
1	0.1	0.0581395	3.21344E-4
2	0.2	0.1219512	7.5523E-4
3	0.3	0.1923076	1.35756E-3
4	0.4	0.2702702	2.22462E-3
5	0.5	0.3571428	3.53534E-3
6	0.6	0.4545454	5.65842E-3
7	0.7	0.5645161	9.47762E-3
8	0.8	0.6896551	0.0177045
9	0.9	0.8333333	0.0441176

Table 1H. $j = 9$ ($\tau_9 = 1.9$)

i	s_i	r_{i9}	b_{i9}
1	0.1	0.0552486	3.04204E-4
2	0.2	0.116279	7.1438E-4
3	0.3	0.184049	1.28308E-3
4	0.4	0.2597402	2.10088E-3
5	0.5	0.3448275	3.3362E-3
6	0.6	0.4411764	5.3364E-3
7	0.7	0.551181	8.93524E-3
8	0.8	0.677966	0.0166949
9	0.9	0.8256879	0.041655

Table 1I. $j = 10$ ($\tau_{10} = 2.0$)

i	s_i	r_{i10}	b_{i10}
1	0.1	0.0526315	2.88797E-4
2	0.2	0.1111111	6.7771E-4
3	0.3	0.1764705	1.21631E-3
4	0.4	0.25	1.99004E-3
5	0.5	0.3333333	3.15789E-3
6	0.6	0.4285714	5.04807E-3
7	0.7	0.5384614	8.44939E-3
8	0.8	0.6666666	0.0157894
9	0.9	0.8181818	0.0394422

Table 1J. $j = 11$ ($\tau_{11} = 2.25$)

i	s_i	r_{i11}	b_{i11}
1	0.1	0.0470588	2.56336E-4
2	0.2	0.1	6.006E-4
3	0.3	0.16	1.07613E-3
4	0.4	0.2285714	1.75768E-3
5	0.5	0.3076923	2.78446E-3
6	0.6	0.4	4.44444E-3
7	0.7	0.5090908	7.43152E-3
8	0.8	0.64	0.0138888
9	0.9	0.8	0.0347826

Table 1K. $j = 12$ ($\tau_{12} = 2.5$)

i	s_i	r_{i12}	b_{i12}
1	0.1	0.0425531	2.30434E-4
2	0.2	0.090909	5.39214E-4
3	0.3	0.1463414	9.648E-4
4	0.4	0.2105262	1.57349E-3
5	0.5	0.2857142	2.48888E-3
6	0.6	0.375	3.96694E-3
7	0.7	0.4827585	6.62586E-3
8	0.8	0.6153845	0.0123809
9	0.9	0.7826086	0.0310694

Table 1L. $j = 13$ ($\tau_{13} = 2.75$)

i	s_i	r_{i13}	b_{i13}
1	0.1	0.0388349	2.09282E-4
2	0.2	0.0833333	4.89196E-4
3	0.3	0.1348314	8.74258E-4
4	0.4	0.1951219	1.42398E-3
5	0.5	0.2666666	2.24928E-3
6	0.6	0.3529411	3.5802E-3
7	0.7	0.4590163	5.97316E-3
8	0.8	0.5925925	0.011157
9	0.9	0.7659574	0.0280434

Table 1M. $j = 14$ ($\tau_{14} = 3.0$)

i	s_i	r_{i14}	b_{i14}
1	0.1	0.0357142	1.91688E-4
2	0.2	0.076923	4.47658E-4
3	0.3	0.125	7.992E-4
4	0.4	0.1818181	1.30023E-3
5	0.5	0.25	2.05128E-3
6	0.6	0.3333333	3.26086E-3
7	0.7	0.4375	5.43424E-3
8	0.8	0.5714285	0.0101449
9	0.9	0.75	0.0255318

Table 1N. $j = 15$ ($\tau_{15} = 3.5$)

i	s_i	r_{i15}	b_{i15}
1	0.1	0.0307692	1.64094E-4
2	0.2	0.0666666	3.82652E-4
3	0.3	0.1090908	6.81992E-4
4	0.4	0.16	1.10741E-3
5	0.5	0.2222222	1.74334E-3
6	0.6	0.3	2.76498E-3
7	0.7	0.4	4.59768E-3
8	0.8	0.5333332	8.57142E-3
9	0.9	0.72	0.0216086

Table 1O. $j = 16$ ($\tau_{16} = 4.0$)

i	s_i	r_{i16}	b_{i16}
1	0.1	0.027027	1.43444E-4
2	0.2	0.0588235	3.34118E-4
3	0.3	0.0967741	5.94704E-4
4	0.4	0.1428571	9.64158E-4
5	0.5	0.2	1.51515E-3
6	0.6	0.2727272	2.39824E-3
7	0.7	0.3684209	3.97964E-3
8	0.8	0.5	7.4074E-3
9	0.9	0.6923076	0.01869

Table 1P. $j = 17$ ($\tau_{17} = 4.5$)

i	s_i	r_{i17}	b_{i17}
1	0.1	0.0240963	1.27409E-4
2	0.2	0.0526315	2.96504E-4
3	0.3	0.0869565	5.2719E-4
4	0.4	0.1290322	8.5364E-4
5	0.5	0.1818181	1.33942E-3
6	0.6	0.25	2.1164E-3
7	0.7	0.3414633	3.50522E-3
8	0.8	0.4705881	6.5134E-3
9	0.9	0.6666666	0.0164383

Table 1Q. $j = 18$ ($\tau_{18} = 5.0$)

i	s_i	r_{i18}	b_{i18}
1	0.1	0.0217391	1.14598E-4
2	0.2	0.047619	2.66496E-4
3	0.3	0.0789473	4.7342E-4
4	0.4	0.117647	7.65764E-4
5	0.5	0.1666666	1.2E-3
6	0.6	0.2307691	1.8932E-3
7	0.7	0.3181817	3.13008E-3
8	0.8	0.4444444	5.80644E-3
9	0.9	0.6428571	0.0146511

Table 1R. $j = 19$ ($\tau_{19} = 6.0$)

i	s_i	r_{i19}	b_{i19}
1	0.1	0.0181818	9.54112E-5
2	0.2	0.04	2.2163E-4
3	0.3	0.0666666	3.93184E-4
4	0.4	0.1	6.3492E-4
5	0.5	0.1428571	9.92906E-4
6	0.6	0.2	1.5625E-3
7	0.7	0.28	2.57542E-3
8	0.8	0.4	4.7619E-3
9	0.9	0.6	0.012

Table 1S. $j = 20$ ($\tau_{20} = 7.0$)

i	s_i	r_{i20}	b_{i20}
1	0.1	0.015625	8.17274E-5
2	0.2	0.0344827	1.89691E-4
3	0.3	0.0576922	3.36184E-4
4	0.4	0.0869565	5.42196E-4
5	0.5	0.125	8.4656E-4
6	0.6	0.1764705	1.3295E-3
7	0.7	0.25	2.18578E-3
8	0.8	0.3636363	4.0293E-3
9	0.9	0.5625	0.0101337

Table 1T. $j = 21$ ($\tau_{21} = 8.0$)

i	s_i	r_{i21}	b_{i21}
1	0.1	0.0136986	7.1476E-5
2	0.2	0.030303	1.65795E-4
3	0.3	0.0508474	2.9361E-4
4	0.4	0.076923	4.7307E-4
5	0.5	0.1111111	7.37704E-4
6	0.6	0.1578946	1.15665E-3
7	0.7	0.2258064	1.89751E-3
8	0.8	0.3333333	3.48836E-3
9	0.9	0.5294116	8.75284E-3

Table 1U. $j = 22$ ($\tau_{22} = 9.0$)

i	s_i	r_{i22}	b_{i22}
1	0.1	0.0121951	6.35094E-5
2	0.2	0.027027	1.47246E-4
3	0.3	0.0454545	2.606E-4
4	0.4	0.0689654	4.1956E-4
5	0.5	0.1	6.53594E-4
6	0.6	0.1428571	1.02339E-3
7	0.7	0.2058823	1.67582E-3
8	0.8	0.3076922	3.07328E-3
9	0.9	0.5	7.6923E-3

Table 1V. $j = 23$ ($\tau_{23} = 10.0$)

i	s_i	r_{i23}	b_{i23}
1	0.1	0.010989	5.7141E-5
2	0.2	0.0243902	1.32428E-4
3	0.3	0.0410958	2.34262E-4
4	0.4	0.0625	3.76912E-4
5	0.5	0.090909	5.86666E-4
6	0.6	0.1304347	9.17552E-4
7	0.7	0.1891891	1.50014E-3
8	0.8	0.2857142	2.74508E-3
9	0.9	0.4736841	6.8537E-3

Table 1W. $j = 24$ ($\tau_{24} = 15.0$)

i	s_i	r_{i24}	b_{i24}
1	0.1	7.35294E-3	3.80584E-5
2	0.2	0.0163934	8.80992E-5
3	0.3	0.0277777	1.55608E-4
4	0.4	0.0425531	2.49866E-4
5	0.5	0.0625	3.87878E-4
6	0.6	0.090909	6.04394E-4
7	0.7	0.1346153	9.82852E-4
8	0.8	0.2105262	1.78403E-3
9	0.9	0.375	4.40366E-3

Table 1X. $j = 25$ ($\tau_{25} = 20.0$)

i	s_i	r_{i25}	b_{i25}
1	0.1	5.52486E-3	2.85304E-5
2	0.2	0.0123456	6.60038E-5
3	0.3	0.020979	1.1649E-4
4	0.4	0.032258	1.86859E-4
5	0.5	0.047619	2.89654E-4
6	0.6	0.0697674	4.50418E-4
7	0.7	0.1044775	7.30188E-4
8	0.8	0.1666666	1.31868E-3
9	0.9	0.3103447	3.2262E-3

Table 2A. 会合定数推算値 (\hat{K}_S) と真値 (K_S) の比較

j	$\hat{K}_S(S)_j$ (uncorrected)	$\hat{K}_S(S)_j$ (corrected)	$K_S(S)_j$	$\hat{K}_S(R)_j$ (uncorrected)	$\hat{K}_S(R)_j$ (corrected)	$K_S(R)_j$
1	110.490	109.980	110	98.646	99.689	100
2	122.279	120.386	120	98.291	99.776	100
3	133.025	130.442	130	97.161	99.460	100
4	145.308	140.896	140	96.870	99.502	100
5	156.304	150.938	150	95.896	99.269	100
6	167.366	160.978	160	95.003	99.053	100
7	180.336	171.625	170	94.788	99.105	100
8	191.638	181.693	180	93.988	98.905	100
9	203.004	191.809	190	93.795	98.936	100
10	214.428	201.880	200	93.070	98.751	100
11	245.770	227.850	225	92.153	98.640	100
12	275.217	253.116	250	90.877	98.327	100
13	304.975	278.410	275	90.136	98.217	100
14	335.022	303.702	300	89.453	98.109	100
15	395.914	354.283	350	88.203	97.898	100
16	457.758	404.861	400	87.097	97.691	100
17	520.438	455.470	450	86.386	97.635	100
18	583.863	506.081	500	85.730	97.571	100
19	712.616	607.345	600	84.795	97.563	100
20	834.822	706.261	700	84.186	97.645	100
21	966.090	807.282	800	83.843	97.846	100
22	1087.570	905.297	900	83.723	98.133	100
23	1220.088	1005.993	1000	83.443	98.294	100
24	1838.813	1495.076	1500	83.841	99.984	100
25	2457.389	1981.477	2000	84.868	101.920	100

Table 3A. j = 1 ($\tau_1 = 1.1$)

i	s_{i1}'	r_{i1}'	$K_S(S)_{i1}'$	$K_S(R)_{i1}'$
1	0.1	0.0916514	109.998	99.888
2	0.2	0.185	109.994	99.872
3	0.3	0.2800937	109.991	99.854
4	0.4	0.3769814	109.987	99.828
5	0.5	0.4757146	109.983	99.793
6	0.6	0.5763466	109.978	99.744
7	0.7	0.6789325	109.972	99.663
8	0.8	0.78353	109.965	99.506
9	0.9	0.8901989	109.956	99.050

Table 3B. j = 2 ($\tau_2 = 1.2$)

i	s_{i2}'	r_{i2}'	$K_S(S)_{i2}'$	$K_S(R)_{i2}'$
1	0.1001001	0.084661	120.134	99.891
2	0.2002002	0.1722414	120.151	99.880
3	0.3003003	0.2628949	120.174	99.866
4	0.4004004	0.356786	120.202	99.846
5	0.5005005	0.4540913	120.243	99.819
6	0.6006006	0.5550004	120.303	99.777
7	0.7007007	0.6597175	120.403	99.708
8	0.8008008	0.7684622	120.605	100.002
9	0.9009009	0.8823528	121.261	99.197

Table 3C. j = 3 ($\tau_3 = 1.3$)

i	s_{i3}'	r_{i3}'	$K_S(S)_{i3}'$	$K_S(R)_{i3}'$
1	0.1001001	0.0785829	130.143	99.782
2	0.2002002	0.1609683	130.160	99.760
3	0.3003003	0.2474389	130.179	99.729
4	0.4004004	0.3383063	130.207	99.690
5	0.5005005	0.4339147	130.246	99.636
6	0.6006006	0.5346449	130.305	99.555
7	0.7007007	0.6409198	130.407	99.423
8	0.8008008	0.7532104	130.617	99.163
9	0.9009009	0.8720422	131.264	98.403

Table 3D. j = 4 ($\tau_4 = 1.4$)

i	s_{i4}'	r_{i4}'	$K_S(S)_{i4}'$	$K_S(R)_{i4}'$
1	0.1002004	0.0733826	140.314	99.786
2	0.2004008	0.1512126	140.355	99.767
3	0.3006012	0.2339071	140.407	99.743
4	0.4008016	0.3219367	140.475	99.711
5	0.501002	0.4158349	140.570	99.664
6	0.6012024	0.5162088	140.712	99.593
7	0.7014028	0.6237524	140.948	99.475
8	0.8016032	0.7392621	141.423	99.240
9	0.9018036	0.8636571	142.862	98.539

Table 3E. $j = 6$ ($\tau_6 = 1.6$)

i	s_{i6}'	r_{i6}'	$K_S(S)_{i6}'$	$K_S(R)_{i6}'$
1	0.1002004	0.0646762	160.354	99.572
2	0.2004008	0.1345967	160.395	99.536
3	0.3006012	0.2104257	160.447	99.488
4	0.4008016	0.2929458	160.518	99.426
5	0.501002	0.3830829	160.615	99.337
6	0.6012024	0.4819431	160.764	99.206
7	0.7014028	0.5908568	161.017	98.991
8	0.8016032	0.7114398	161.538	98.572
9	0.9018036	0.8456738	163.151	97.350

Table 3F. $j = 7$ ($\tau_7 = 1.7$)

i	s_{i7}'	r_{i7}'	$K_S(S)_{i7}'$	$K_S(R)_{i7}'$
1	0.1003009	0.0611051	170.571	99.577
2	0.2006018	0.1276943	170.645	99.546
3	0.3009027	0.20054	170.737	99.504
4	0.4012036	0.2805678	170.859	99.449
5	0.5015045	0.3688947	171.028	99.370
6	0.6018054	0.4668824	171.281	99.251
7	0.7021063	0.5762074	171.705	99.053
8	0.8024072	0.6989584	172.594	98.679
9	0.9027081	0.8377703	175.208	97.516

Table 3G. $j = 8$ ($\tau_8 = 1.8$)

i	s_{i8}'	r_{i8}'	$K_S(S)_{i8}'$	$K_S(R)_{i8}'$
1	0.1003009	0.0578502	180.603	99.472
2	0.2006018	0.1213444	180.677	99.434
3	0.3009027	0.1913508	180.772	99.383
4	0.4012036	0.2689255	180.897	99.315
5	0.5015045	0.3553659	181.071	99.220
6	0.6018054	0.4522839	181.333	99.077
7	0.7021063	0.5617075	181.772	99.840
8	0.8024072	0.6862239	182.667	98.374
9	0.9027081	0.8291873	185.449	97.026

Table 3H. $j = 9$ ($\tau_9 = 1.9$)

i	s_{i9}'	r_{i9}'	$K_S(S)_{i9}'$	$K_S(R)_{i9}'$
1	0.1003009	0.0549737	190.637	99.474
2	0.2006018	0.1157004	190.716	99.438
3	0.3009027	0.1831333	190.817	99.391
4	0.4012036	0.2584479	190.951	99.327
5	0.5015045	0.3431119	191.135	99.236
6	0.6018054	0.4389814	191.411	99.100
7	0.7021063	0.5484388	191.875	98.875
8	0.8024072	0.674593	192.820	98.433
9	0.9027081	0.82158	195.919	97.152

Table 3I. $j = 10$ ($\tau_{10} = 2.0$)

i	s_{i10}'	r_{i10}'	$K_S(S)_{i10}'$	$K_S(R)_{i10}'$
1	0.1003009	0.0523176	200.669	99.370
2	0.2006018	0.1104484	200.750	99.327
3	0.3009027	0.1754179	200.854	99.273
4	0.4012036	0.2485089	200.988	99.198
5	0.5015045	0.3313452	201.177	99.093
6	0.6018054	0.4260153	201.461	98.936
7	0.7021063	0.5352499	201.940	98.677
8	0.8024072	0.6626904	202.921	98.171
9	0.9027081	0.8133019	206.161	96.713

Table 3J. $j = 11$ ($\tau_{11} = 2.25$)

i	s_{i11}'	r_{i11}'	$K_S(S)_{i11}'$	$K_S(R)_{i11}'$
1	0.1004016	0.0467316	226.010	99.273
2	0.2008032	0.0993048	226.138	99.231
3	0.3012048	0.1588877	226.299	99.176
4	0.4016064	0.2269825	226.511	99.101
5	0.502008	0.3055534	226.806	98.995
6	0.6024096	0.3972194	227.245	98.835
7	0.7028112	0.5055519	227.981	98.569
8	0.8032128	0.6355511	229.481	98.045
9	0.9036144	0.7944389	234.177	96.537

Table 3K. $j = 12$ ($\tau_{12} = 2.5$)

i	s_{i12}'	r_{i12}'	$K_S(S)_{i12}'$	$K_S(R)_{i12}'$
1	0.1004016	0.0421735	251.117	99.069
2	0.2008032	0.0900981	251.256	99.019
3	0.3012048	0.145036	251.430	98.954
4	0.4016064	0.2086483	251.658	98.865
5	0.502008	0.2831657	251.974	98.739
6	0.6024096	0.3716551	252.447	98.550
7	0.7028112	0.4784524	253.244	98.238
8	0.8032128	0.6098954	254.878	97.628
9	0.9036144	0.7756279	260.039	95.885

Table 3L. $j = 13$ ($\tau_{13} = 2.75$)

i	s_{i13}'	r_{i13}'	$K_S(S)_{i13}'$	$K_S(R)_{i13}'$
1	0.1004016	0.0384503	276.231	98.971
2	0.2008032	0.0825082	276.381	98.920
3	0.3012048	0.1334964	276.571	98.854
4	0.4016064	0.19319	276.819	98.763
5	0.502008	0.2640263	277.165	98.636
6	0.6024096	0.3494466	277.679	98.443
7	0.7028112	0.4544715	278.547	98.125
8	0.8032128	0.5867252	280.327	97.505
9	0.9036144	0.7583736	285.972	95.740

Table 3M. $j = 14$ ($\tau_{14} = 3.0$)

i	s_{i14}'	r_{i14}'	$K_S(S)_{i14}'$	$K_S(R)_{i14}'$
1	0.1004016	0.0353256	301.340	98.872
2	0.2008032	0.076086	301.505	98.821
3	0.3012048	0.1236399	301.711	98.754
4	0.4016064	0.1798398	301.981	98.663
5	0.502008	0.2472799	302.353	98.533
6	0.6024096	0.3297065	302.911	98.338
7	0.7028112	0.4327398	303.848	98.015
8	0.8032128	0.5652111	305.773	97.386
9	0.9036144	0.7418397	311.898	95.601

Table 3N. $j = 15$ ($\tau_{15} = 3.5$)

i	s_{i15}'	r_{i15}'	$K_S(S)_{i15}'$	$K_S(R)_{i15}'$
1	0.1004016	0.0303743	351.564	98.676
2	0.2008032	0.065811	351.755	98.625
3	0.3012048	0.1076908	351.993	98.556
4	0.4016064	0.1579466	352.304	98.463
5	0.502008	0.2193703	352.732	98.331
6	0.6024096	0.29615	353.373	98.132
7	0.7028112	0.3948667	354.447	97.801
8	0.8032128	0.5264888	356.657	97.157
9	0.9036144	0.7107601	363.724	95.338

Table 3O. $j = 16$ ($\tau_{16} = 4.0$)

i	s_{i16}'	r_{i16}'	$K_S(S)_{i16}'$	$K_S(R)_{i16}'$
1	0.1004016	0.0266275	401.786	98.481
2	0.2008032	0.0579541	402.004	98.429
3	0.3012048	0.0953439	402.274	98.360
4	0.4016064	0.1407459	402.638	98.269
5	0.502008	0.1970443	403.110	98.131
6	0.6024096	0.2686967	403.833	97.929
7	0.7028112	0.3629762	405.043	97.593
8	0.8032128	0.4926108	407.533	96.937
9	0.9036144	0.6820764	415.525	95.090

Table 3P. $j = 17$ ($\tau_{17} = 4.5$)

i	s_{i17}'	r_{i17}'	$K_S(S)_{i17}'$	$K_S(R)_{i17}'$
1	0.1004016	0.0237168	452.011	98.387
2	0.2008032	0.0518026	452.258	98.338
3	0.3012048	0.0855871	452.565	98.273
4	0.4016064	0.1270001	452.965	98.184
5	0.502008	0.1789548	453.512	98.057
6	0.6024096	0.2460629	454.325	97.864
7	0.7028112	0.3360859	455.688	97.544
8	0.8032128	0.4631772	458.479	96.917
9	0.9036144	0.6561679	467.428	95.151

Table 3Q. $j = 18$ ($\tau_{18} = 5.0$)

i	s_{i18}'	r_{i18}'	$K_S(S)_{i18}'$	$K_S(R)_{i18}'$
1	0.1004016	0.0213757	502.236	98.293
2	0.2008032	0.046823	502.516	98.246
3	0.3012048	0.0776276	502.859	98.185
4	0.4016064	0.1156804	503.304	98.099
5	0.502008	0.1638806	503.914	97.978
6	0.6024096	0.2269116	504.820	97.793
7	0.7028112	0.312863	506.331	97.485
8	0.8032128	0.4370151	509.425	96.883
9	0.9036144	0.6321112	519.326	95.180

Table 3R. $j = 19$ ($\tau_{19} = 6.0$)

i	s_{i19}'	r_{i19}'	$K_S(S)_{i19}'$	$K_S(R)_{i19}'$
1	0.1004016	0.0178603	602.692	98.201
2	0.2008032	0.0392927	603.033	98.162
3	0.3012048	0.0654878	603.453	98.108
4	0.4016064	0.0982318	603.999	98.034
5	0.502008	0.1403311	604.746	97.928
6	0.6024096	0.1964636	605.847	97.765
7	0.7028112	0.2750491	607.678	97.492
8	0.8032128	0.3929273	611.402	96.954
9	0.9036144	0.5893909	623.256	95.427

Table 3S. $j = 20$ ($\tau_{20} = 7.0$)

i	s_{i20}'	r_{i20}'	$K_S(S)_{i20}'$	$K_S(R)_{i20}'$
1	0.1003009	0.0153487	702.345	98.205
2	0.2006018	0.0338729	702.633	98.169
3	0.3009027	0.0566721	702.992	98.122
4	0.4012036	0.0854189	703.505	98.057
5	0.5015045	0.1227897	704.078	97.964
6	0.6018054	0.1733501	705.007	97.822
7	0.7021063	0.2455795	706.538	97.583
8	0.8024072	0.3572065	709.654	97.111
9	0.9027081	0.552554	719.597	95.775

Table 3T. $j = 21$ ($\tau_{21} = 8.0$)

i	s_{i21}'	r_{i21}'	$K_S(S)_{i21}'$	$K_S(R)_{i21}'$
1	0.1003009	0.0134696	802.689	98.307
2	0.2006018	0.0297964	803.032	98.279
3	0.3009027	0.0499974	803.455	98.241
4	0.4012036	0.0756371	804.064	98.189
5	0.5015045	0.1092537	804.746	98.113
6	0.6018054	0.1552552	805.839	97.996
7	0.7021063	0.2220318	807.643	97.798
8	0.8024072	0.3277613	811.290	97.406
9	0.9027081	0.520562	822.778	96.284

Table 3U. $j = 22$ ($\tau_{22} = 9.0$)

i	s_{i22}'	r_{i22}'	$K_S(S)_{i22}'$	$K_S(R)_{i22}'$
1	0.1002004	0.0120148	902.011	98.504
2	0.2004008	0.0266275	902.255	98.481
3	0.3006012	0.0447827	902.567	98.451
4	0.4008016	0.0679462	902.955	98.408
5	0.501002	0.0985221	903.489	98.347
6	0.6012024	0.1407459	904.272	98.253
7	0.7014028	0.2028397	905.560	98.094
8	0.8016032	0.303145	908.168	97.780
9	0.9018036	0.4926108	916.399	96.879

Table 3V. $j = 23$ ($\tau_{23} = 10.0$)

i	s_{i23}'	r_{i23}'	$K_S(S)_{i23}'$	$K_S(R)_{i23}'$
1	0.1002004	0.0108372	1002.237	98.604
2	0.2004008	0.0240534	1002.524	98.586
3	0.3006012	0.0405284	1002.875	98.561
4	0.4008016	0.061637	1003.332	98.527
5	0.501002	0.0896538	1003.942	98.476
6	0.6012024	0.1286338	1004.842	98.397
7	0.7014028	0.186577	1006.320	98.264
8	0.8016032	0.2817694	1009.296	97.999
9	0.9018036	0.467144	1018.572	97.234

Table 3W. $j = 24$ ($\tau_{24} = 15.0$)

i	s_{i24}'	r_{i24}'	$K_S(S)_{i24}'$	$K_S(R)_{i24}'$
1	0.0999	7.35294E-3	1498.292	99.997
2	0.1998001	0.0163934	1498.048	99.994
3	0.2997002	0.0277777	1497.739	99.991
4	0.3996003	0.0425531	1497.341	99.988
5	0.4995004	0.0625	1496.790	99.986
6	0.5994005	0.090909	1495.991	99.982
7	0.6993006	0.1346153	1494.688	99.977
8	0.7992007	0.2105262	1492.138	99.972
9	0.8991008	0.375	1484.660	99.967

Table 3X. $j = 25$ ($\tau_{25} = 20.0$)

i	s_{i25}'	r_{i25}'	$K_S(S)_{i25}'$	$K_S(R)_{i25}'$
1	0.0997008	0.0056204	1993.249	101.732
2	0.1994017	0.0125591	1992.325	101.740
3	0.2991026	0.0213418	1991.177	101.752
4	0.3988035	0.0328158	1989.693	101.769
5	0.4985044	0.0484425	1987.691	101.797
6	0.5982053	0.0709739	1984.764	101.843
7	0.6979062	0.1062843	1980.020	101.926
8	0.7976071	0.1695489	1970.762	102.099
9	0.897308	0.3157118	1943.613	102.626

